



<b>CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)</b>			Docket No. <b>2002JP314D</b>
Applicant(s): <b>Yoshinori NISHIWAKI et al.</b>			
Serial No. <b>10/532,364</b>	Filing Date <b>April 20,2005</b>	Examiner To Be Assigned	Group Art Unit To Be Assigned
Invention: <b>CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION</b>			
			
I hereby certify that this <u><b>JP 57-37349 - 15 Pages</b></u> <i>(Identify type of correspondence)</i>			
is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The			
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on <u><b>September 21, 2005</b></u> <i>(Date)</i>			
<div style="text-align: center;"><u><b>MARIA T. SANCHEZ</b></u> <i>(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)</i></div> <div style="text-align: center;"> <i>(Signature of Person Mailing Correspondence)</i></div>			
<p style="text-align: center;">Note: Each paper must have its own certificate of mailing.</p>			

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—37349

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月1日

G 03 C 1/72

6791—2H

C 08 L 61/16

6946—4 J

75/04

7016—4 J

G 03 F 7/10

7267—2H

7/16

7267—2H

H 01 L 21/30

6741—5 F

H 05 K 3/06

6465—5 F

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ ポジチブに作用する放射線に敏感な混合物及び  
びレリーフ像の製法

⑮ 特 願 昭56—94120

⑯ 出 願 昭56(1981)6月19日

優先権主張 ⑰ 1980年6月21日 ⑱ 西ドイツ  
(DE) ⑲ P3023201.0

⑳ 発 明 者 ハンス・ルツケルト

ドイツ連邦共和国ヴイースバー  
デン・エルプゼン・アツカー-21

㉑ 発 明 者 ゲルハルト・ブール

ドイツ連邦共和国ケーニツヒシ  
ユタイン・アム・エルドベール  
シユタイン28

㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト

ドイツ連邦共和国フランクフル  
ト・アム・マイン80

㉓ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ポジチブに作用する放射線に敏感な混合物及  
びレリーフ像の製法

2 特許請求の範囲

1. a) 酸により開裂され得る C - O - C 結合少な  
くとも1個を有する化合物、

b) 照射の際に強酸を形成する化合物及び

c) 水中で不溶でありかつ水性アルカリ性溶液  
中で可溶性である結合剤  
より成るポジチブに作用する放射線に敏感な混  
合物において、更に、

d) 結合剤 c) とは異なる溶解性を有しかつ d1)  
有機イソシアネートとヒドロキシル基を含有す  
る重合体とから得られるポリウレタン樹脂、 d2)  
ポリビニルアルキルエーテル、 d3) アルキルア  
クリレート重合体もしくは d4) ロジンの水素化  
又は部分水素化誘導体である樹脂少なくとも1  
種を含有するポジチブに作用する放射線に敏感  
な混合物。

2. 成分 d) を混合物の不揮発性成分に対して 1  
〜 50 重量 % の量で含有する特許請求の範囲第  
1 項記載の混合物。

3. 酸により開裂され得る化合物 a) がオルトカ  
ルボン酸誘導体、アセタール、エノールエーテ  
ル又は N - アシルイミノカーボネートである特  
許請求の範囲第 1 項記載の混合物。

4. 結合剤 c) がノボラックである特許請求の範  
囲第 1 項記載の混合物。

5. a) 酸により開裂され得る C - O - C 結合少  
なくとも1個を有する化合物、

b) 照射の際に強酸を形成する化合物及び

c) 水中で不溶でありかつ水性アルカリ性溶液  
中で可溶性である結合剤並びに更に

d) 結合剤 c) とは異なる溶解性を有しかつ d1)  
有機イソシアネートとヒドロキシル基を含有す  
る重合体とから得られるポリウレタン樹脂、 d2)  
ポリビニルアルキルエーテル、 d3) アルキルア  
クリレート重合体もしくは d4) ロジンの水素化  
又は部分水素化誘導体である樹脂少なくとも1

種を含有するポジチフに作用する放射線に敏感な感光性混合物を含有する感光性熱可塑性層と一時支持フィルムとから成る感光性材料を支持材料に圧力及び熱の作用下に積層し、画像に相応して感光性層を露光しかつ一時支持フィルムを剝離した後で層の露光区域を水性アルカリ性現像液を用いて洗浄除去することを特徴とするレリーフ像の製法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明はポジチフに作用する放射線に敏感な混合物、換言すれば照射により可溶性になりかつ主要成分として

a)酸により開裂され得る  $C-O-C$  結合少なくとも1個を有する化合物、

b)照射の際に強酸を形成する化合物及び

c)水に不溶でありかつ水性アルカリ性溶液には可溶である結合剤

を含有しかつ印刷版及びフォトレジストを製造するのに好適である混合物に関する。この組成の混合物は、例えば米国特許第3779778

樹脂の添加が記載されておりかつ西ドイツ国特許公開第2617088号明細書には付加的にアルカリ可溶性ノボラックを含有してよい。o-キノンジアジド層に有機イソシアネートとノボラックとの反応生成物を添加することが記載されている。

非常に多くの種々の用途に適用するためにo-キノンジアジドをベースとするポジチフに作用する感光性層の特性を改良及び変更する多種多様の提案(その若干のものはかなり以前に提案された)がなされたが、それらの層はいまだにすべての要件を満たしていない。

特に、高い解像性と精確な線画鮮明度がベークン工程後でも特に重要であるマイクロ電子工学に適用されるポジチフなフォトレジスト組成物の場合、前記種類の樹脂の添加は認容されなかつた。ポリビニルアルキルエーテルもまた、これらの添加物を含有するレジストをチップの大量生産に導入する多くの努力がマイクロ電子工学でなされたが広くは使われていない。主要な

号明細書、同第4101323号明細書及び同第4189323号明細書、西ドイツ国特許公開第2718254号明細書及び同第2928636号明細書並びにヨーロッパ特許出願公開第0006626号明細書及び同第0006627号明細書に記載されている。

これらの印刷物にはアルカリ可溶性結合剤に加えて他の重合体物質を添加することもできることが述べられているが、実際にはアルカリ可溶性結合剤、殊にフェノール樹脂ノボラックが専ら実施例に記載されている。

ところがo-キノンジアジドをベースとするポジチフに作用する放射線に敏感な又は感光性の混合物の添加物として他の結合剤又は樹脂が既に公知である。例えば西ドイツ国特許第1622301号明細書にはポリビニルアルキルエーテルの添加が記載されており、西ドイツ国特許公開第2236941号明細書にはアクリル樹脂の添加が記載されており、西ドイツ国特許公開第2733267号明細書にはテルペン

障害は、欠点、例えばベークン後の鮮鋭度の低下がこれらの樹脂の添加後に特定の操作工程で製造条件下にジアゾ層中で起り得るという事実であることは明らかである。

本発明の目的は、冒頭に挙げたような酸により開裂され得る化合物及び光分解性酸供与体をベースとするポジチフに作用する放射線に敏感な層の機械的及び化学的性質をそれらが非常に多くの用途に適合し得るように変更することであつた。

本発明の出発点は、

a)酸により開裂され得る  $C-O-C$  結合少なくとも1つを有する化合物、

b)照射された際に強酸を形成する化合物及び

c)水に不溶でありかつ水性アルカリ性溶液に可溶である結合剤より成るポジチフに作用する放射線に敏感な混合物である。

更に、本発明による放射線に敏感な混合物は付加的に

d)結合剤c)とは異なる溶解特性を有しかつdl)

有機イソシアネートとヒドロキシル基を含有する重合体とから得られるポリウレタン樹脂、d2) ポリビニルアルキルエーテル、d3) アルキルアクリレート重合体もしくはd4) ロジンの水素化又は部分水素化誘導体を含有する。

前記種類のポジティブに作用する層においてしばしば付加的な樹脂がキノンジアジドをベースとする層中のものとは非常に異なる効果を有することが判明した。部分的にはこれは両者の層の基本成分の非常に異なる機械的性質から生じる。一般に、フェノール樹脂ノボラックと組合せたキノンジアジドは層の脆性を高めるが、通常オルト-カルボン酸誘導体、アセタール、アシルイミノカーボネート及びエノールエーテルは逆の効果を有する。しばしばこれらの物質は油性であるか又は低温溶融成分であり、それ故それら自体が柔軟性、可撓性及び脆性の低減に作用する。

殆んど。-キノンジアジド/ノボラック-層はジアゾ化合物の結晶〜無定形特性並びに該

化合物と樹脂との相互作用のために混濁した外觀を呈するが、新規層は完全に澄明である。純粋なキノンジアジド/ノボラック層の場合、殊に表面がドーピングされているとシリコンウエーハに対する接着性に関して問題が起り得る。これには、例えば米国特許第3549368号明細書及び同第3586554号明細書並びに西ドイツ国特許公開第2617914号明細書から明らかであるような特別な予備処理工程を必要とするはずである。

それ故、キノンジアジド層に関して既に公知であつた樹脂添加物がそれを酸により開裂され得る化合物と組合せた場合に全く異なる効果をもたらすことは驚異的であつた。例えば本発明においてポリビニルエチルエーテルが現像における寛容度を、即ち現像時間と現像液に対する抵抗性との間の隔差を改良することができかつジアゾ層に対する作用に比べてベーキング時の層の特性を高め、即ち流動傾向を低減しかつ縁の鮮鋭度を高める。

露光しかつ現像したノボラック、オルト-エステル化合物及び酸形成開始剤だけから成る層はシリコンウエーハに対する良好な接着性にもかかわらず未露光区域において孔を有することがあり、従来その原因を明瞭に説明することはできなかつた。この欠点は、前記の樹脂を添加した場合に解消される。現像の際に初めて形成される孔を層に湿潤剤を添加することにより除くことはできなかつたので、フィルムの形成を促進する相互作用(水素結合)がポリビニルエチルエーテルとノボラック樹脂との間で起るものと思われる。

これは、酸により開裂され得る化合物とノボラックとの間の相互作用が、o-ナフトキノンジアジドとノボラックとの間の付加物又は類縁の凝集物による公知の比較的激しい形成よりも弱いという予測により裏書きされる。それらを比較することができる限り、相応する非ジアゾ層はジアゾ層よりも現像液に対する抵抗性という点に関してばかりではなく、複製性の質を

実際に低下させずに層の他の性質を改良するために配合することのできる添加樹脂の量に関しても有利である。

本混合物の不揮発性成分に対する添加樹脂の量的割合は樹脂の種類及び層の他の成分に応じて1〜50重量%である。

ポリビニルアルキルエーテルの場合には、添加樹脂の割合は2〜40%、殊に5〜25%であつてよい。側部に長い連鎖長のアルコキシ基を有するポリビニルアルキルエーテル、例えばポリビニルイソブチルエーテルの場合、最も有利な添加量はポリビニルエチルエーテルの場合よりも低い。ポリビニルメチルエーテルを新規な層に添加する場合、接着性及び柔軟性ばかりでなく、就中弾性/フィルム形成特性が顕著であることが認められ驚異的である。それ故、ポリビニルメチルエーテルを酸により開裂し得る化合物をベースとするポジティブな乾式レジスト層に添加する場合、スルーホールメツキ回路において穿孔された大きな孔もレジスト層により

被覆される（テンディング）。酸により開裂され得る物質及び層厚に応じてポリビニルメチルエーテル40%までが層中に存在してよく、良好な結果が得られる。その最大量は、現像液に対する抵抗性が著しく低下するか又は他の作用因子、例えば大気湿度が複写の結果に不利に作用する場合に使用される。

良好な技術的結果はポリアクリレート樹脂、殊にポリエチルアクリレートの添加でも得られ、これはポリビニルエチルエーテルと同様に複写性に対して不利な作用をせずに層を弾性にしかつ強くする。有利に、ポリアクリレート樹脂とは低級のポリアクリル-及びポリメタクリル酸アルキルエステルであるが、これらの共重合体もまた好適である。アクリレート樹脂は、その高分子成分が層の未露光部分の溶解速度を低下させるので現像液抵抗性を改良する。一般にその量は1~20、有利に5~15重量%であつてよい。高い重量割合の場合には、層の露光部分が小塊状（blob）に剝離する危険があ

明細書に記載されている）。

最良の結果はポリエチルアクリレートで得られ、低粘度の場合は2~12%及び高粘度の場合は1~6%を添加する。一般に、相対的に低分子の重合体が優れている。

ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート及びその共重合体も使用することができるが、効果は低い。ポリビニルアルキルエーテルとポリアルキルアクリレートの混合物により、不利な相乗効果を生ぜしめずに望ましい特性の微妙な調節が行なわれる。

最後に、種々の用途に使われる新規感光性層を改良する実験でテルペン樹脂、即ちロジンの誘導体の添加によつても有利な効果が得られることが判明した。この場合、量的割合は約3~50、殊に7~45重量%である。この型の樹脂は、それらが経済的な天然原料をベースとしかつ多数の用途のために多様に変更することができるので長い間ラッカー工業で使用されていた。

り、これは他の位置での不所望な沈積を惹起し得る。乾式レジスト層の製造ではこれを他の手段により補償しなければならず、これは広範囲に変更可能である新規なポジティブ系では酸により開裂され得る化合物の適当な選択により可能である。

更に、ポリアクリレート樹脂を用いる場合、金属面に対する接着性はジアゾ層の場合よりも驚異的なほど著しくかつ自体粘着性のポリビニルアルキルエーテルを用いる場合よりも著しく改良することができ、もしくはポリエステル-及びポリオレフィンフィルムからのポジティブの分離挙動を制御することができる。それ故、そのような混合物を溶液としてポリエステルフィルム上に流延し、乾燥させかつ銅上に清浄移送（積層）することができるように接着性を最適化することができる。最適化されたジアゾ層の場合でもこの方法は特別に前処理したポリエステルフィルムを使用する際にのみ成功する（例えば西ドイツ国特許公開第2403054号

ポジティブなジアゾ層におけるこの型の樹脂の使用は記載された（西ドイツ国特許公開第2733267号明細書）。この種類の層の添加物として公知である多数の樹脂のうちこの群類の樹脂は酸により開裂され得る化合物と組合せると被膜の品質、現像液に対する抵抗性及び接着性の点で著しく極だつている。それは明らかに層の他の成分、殊に酸により開裂され得る化合物と認容性だからでもある。硬質乃至脆いコンシステンシーを有する樹脂も層特性に対して有利な作用を有し得る。

有用なロジン樹脂の概貌をカルステン（Karsten）が明らかにしている（“Lackrohstoff-Tabellen”，Vincentz-Verlag 出版；Hannover 在）。既に印刷インキ及び熱溶融型接着剤の製造に好適であることが明らかになつた樹脂が優れている。それらを前記の他の樹脂と組合せることができる。

水素化及び部分水素化ロジン誘導体、殊にテルペン樹脂エステル、例えばテルペン樹脂のメ

テルエステル、グリセロールエステル、トリエチレングリコールエステル又はアルキドエステルは酸化に対して抵抗性を有するので優れている。最も有利な組合せは用途に応じて詳細に実験することにより決定する。テルペン樹脂はマイクロ電子レジスト及び電気メッキレジストにはあまり好適ではないが、これらの目的に使用することもできる。殊に、それらは層のベーキング処理が行なわれなかつたか殆んど行なわれなかつたが、その代り層の可撓性及び接着性が重要である乾式レジスト及び色校正フィルムのような製品の層中添加物として好適である。

最後に、ポリウレタン樹脂もまた添加樹脂として好適である。これらは有機モノイソシアネート又はポリイソシアネートと重合体ヒドロキシ化合物との反応により得られる。使用することができる重合体ヒドロキシ化合物の例はポリエーテル又はポリエステル、有利にはフェノール樹脂、殊にノボラックである。一般に、ポリウレタンは3〜30、殊に5〜20%の量で加

18254号明細書に記載されているポリアセタールを使用すると特に有利である。

感光性混合物は可溶性の又は微分散性の染料並びに用途に応じてUV吸収体も含有してよい。トリフェニルメタン染料、殊にそのカルビニール塩基の形のそれが特に有用であることが明らかになった。該成分の最も有利な量的割合はそれぞれの場合に前実験により容易に決定することができる。

本発明による物質混合物の好適な溶剤はメチルエチルケトンのようなケトン、トリクロルエチレン及び1,1,1-トリクロルエタンのような塩素化炭化水素、n-プロパノールのようなアルコール、テトラヒドロフランのようなエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルのようなアルコールエーテル並びに酢酸ブチルのようなエステルである。特別な用途のために付加的にアセトニトリル、ジオキサン又はジメチルホルムアミドのような溶剤を含有してもよい混合物を使用することもできる。基本的に

えることができる。この場合、層中に未変性の形で含有されているのと同じノボラックをイソシアネートとの反応に使用することができかつ有利である。それ故、この場合に使用される樹脂混合物は比較的大過剰量の未変換のノボラックを含有するノボラックとイソシアネートとの反応生成物であつてよい。

本発明による感光性混合物はまた著しい割合でアルカリ可溶性樹脂、殊にノボラックを含有する。その量は不揮発性成分の量の20〜90、殊に45〜80重量%である。アルカリ可溶性樹脂及び添加樹脂の全量は25〜91、殊に50〜85重量%である。酸により開裂され得る化合物の量は9〜75、殊に15〜50%、光分解性酸供与体の量は0.1〜1.0、殊に0.2〜5%である。これらの成分は前記の刊行物に詳細に記載されている。米国特許第4101323号明細書及び西ドイツ特許公開第2928636号明細書に記載されているオルト-カルボン酸誘導体並びに西ドイツ国特許公開第27

は、層の成分と不可逆的には反応しない溶剤を使用することができる。

しかし溶剤の選択は適用しようとする被覆法、層厚及び乾燥装置に適合させるべきである。殊に、試験量約5 $\mu$ mまでの薄層は回転機上で流し込みにより施す。固体含量約40%までの溶液を使用する場合、60 $\mu$ m以上の層厚がこの方法で1回塗布することにより又はフィルムアプリケーションタを使用することにより得られる。両面に塗布する際には浸漬被覆が優れておりかつ迅速な乾燥は低沸点溶剤を使用することにより達成される。ウェブ被覆はローラ、スロットダイを用いて又は噴霧により塗布して実施し、各板材はカーテンコータを用いて塗布することができる。

層厚10 $\mu$ m以上の層の優れた支持材は転移層の一時支持材として有用であるプラスチックフィルムである。殊に、この目的及び色校正フィルムにはポリエステルフィルム、例えばポリエチレنتレフタレートより成るものが優れて

いる。しかしポリプロピレンのようなポリオレフィンフィルムも同様に好適である。約 $10\mu\text{m}$ よりも低い層厚に使用される層支持材は多くの場合金属である。次のものをオフセット印刷版に使用することができる：機械的に又は電気化学的に粗面化されかつ所望の場合には陽極酸化され、付加的に例えばポリビニルホスホン酸により化学的に前処理されていてもよいアルミニウム並びに上層として $\text{Cu/Cr}$ 又は黄銅/ $\text{Cr}$ を有する複合金属板。凸版印刷版の場合には本発明による層を単一工程エッチング法の亜鉛板又はマグネシウム板に施すことができ、かつそれらはエッチングすることのできるポリオキシメチレンのようなプラスチックに施すこともできる。銅又はニッケル面に対するそれらの良好な接着性及び耐エッチング性により本発明による層はグラビア印刷版又はスクリーン印刷版に好適である。同様に本発明による混合物をフォトレジストとして食刻に使用することもできかつこのために多数の特別な基材が市販されている。

メマ食刻抵抗性を示す。

塗装後乾燥する際に通常の装置及び条件を使用することができ、約 $100^\circ\text{C}$ 及び短時間の場合は $120^\circ\text{C}$ までの温度が放射線感受性を損うことなく許容される。

露光に当り、管形電球、キセノンインパルス灯、金属ハロゲン化物をドーピングした高圧水銀灯及び炭素アーク灯のような常用の複写装置を使用することができる。更に、金属フィラメント灯の光を用いる常用の拡大投映機における露光及び通常の白熱電球による密着露光が可能である。露光をレーザーの干渉光で実施することもできる。本発明の目的には好適な工率の短波、例えばアルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、染料レーザー及びヘリウム-カドミウムレーザーが適当であり、これらは $300\sim 600\text{nm}$ で発光する。レーザービームは所定のプログラミングしたライン走査及び／又はスクリーン走査により制御される。

電子ビームによる露光は画像を形成するため

。

更に、木材、繊維材及び多くの工材の表面を被覆することができ、有利にこれらは投映により像形成されかつアルカリ性現像液の作用に対して抵抗性を有する。

最後に、塗装は直接又は一時フィルムからの乾式層転移により、片面又は両面上に銅膜を有する絶縁板から成るプリント配線板材料にもしくは場合により接着を促進する前処理、例えばマイクロ波技術においてストリップ導体用の $\text{Al}_2\text{O}_3$ /セラミックス板上に金属薄層により行なうことができる。

非常に薄い $1\mu\text{m}$ 以下の被膜は、マイクロ電子工学で表面が酸化物層又は窒化物層を担持していてよくかつp-ドーピング又は<sup>n</sup>-ドーピングされていてよいシリコンウエーハに施す。本発明による混合物は特にこの適用分野においてその特殊性、例えば接着性、ベーキング時の流動安定性、それ故解像性、寸法安定性及びプラ

の他の可能性である。電子ビームは多くの他の有機物質と同様に本発明による混合物を完全に分解しかつ架橋する。それ故未照射部分を溶剤により又は原稿なしの露光及び現像により除去する場合にネガ像が形成される。しかし電子ビームの強さが相対的に低くかつ／又は走査速度が相対的に高い場合には、電子ビームは比較的高い溶解性の方向で差を惹起し、つまり層の照射部分を現像液により除去することができる。

画像に応じて露光又は照射した層は酸により開裂され得る化合物をベースとする公知の層で使用されるものと同じ現像液により除去することができ、あるいは本新規層の複写条件は現像液及びプログラム制御される噴霧現像装置のような公知の手段に適合させることができ有利である。例えば、水性現像液はアルカリ金属リン酸塩、珪酸塩又は-水酸化物及び湿潤剤並びに比較的低い割合の有機溶剤を含有してよい。特定の場合には溶剤/水-混合物を現像液として使用することもできる。最も有利な現像液の選

扱はその都度使用する層を用いて実験することにより確定することができる。必要な場合には、現像を機械的に補助することができる。

次に、本発明による感光性混合物を実施例により記載する。特に記載のない限りパーセント及び量の割合は重量単位による。重量部 (p.b.w.) 及び容量部 (p.b.v.) の関係は  $g/cm^3$  のそれと同じである。

#### 例 1

高い充填密度のマイクロ電子工学回路素子を作製するために、常法で研磨しかつ酸化により厚さ  $0.2 \mu m$  の  $SiO_2$  層を施した市販のシリコンディスクを次のポジのフォトレジスト組成物で被覆した。

DIN 53181により軟化点範囲 105~120℃を有するクレゾー ル/ホルムアルデヒド-ノラツク	18重量部
トリエチレングリコールビス-ジ エノキシメチルエーテル	9.5重量部
2-(4-エトキシナフト-1-イ	

より成る流動現像液中25℃で実施した。

次いで、そのディスクを完全脱塩水ですすぎかつ窒素で吹付乾燥した。

添加樹脂のフィルム形成特性により、 $NH_4F$ -緩衝剤を加えた弗化水素酸で腐食する際にその接着性及び耐食性は著しく改良された。更に、この挙動を添加樹脂の割合を前記の約2倍まで増量することにより高めることができた。その際に層厚、乾燥及び露光に応じてかぶりが起きた場合、樹脂の増量により達成された効果を損わずに、現像液の濃度を高めることによりこの傾向を除くことができた。

芳香脂肪族オルトエステルの代りに同量の脂肪族オルトエステル、即ちトリエチレングリコールのビス-(2,5-ジエチル-5-ブチル-1,3-ジオキサン-2-イル)エーテルを使用する場合に同じ結果が得られた。

#### 例 2

厚さ  $50 \mu m$  の乾式ポジレジスト層を、トリクロル酢酸/ポリビニルアルコールで前処理し

ル)-4,6-ビス-トリクロルメ

チル-s-トリアジン	1.2重量部
低粘度のポリエチルアクリレート (Plexisol B574)	1.3重量部

をエチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸ブチル及びキシレン(比8:1:1)からの溶剤混合物70重量部中に溶解しかつ  $0.5 \mu m$  のフィルターを通して濾過した。

該キャリアの回転塗布(9000 r.p.m.)の際に厚さ約  $1.2 \mu m$  のレジスト層が得られ、これを更に空気循環炉中90℃で10分間乾燥させた。冷却しかつ定着された気候条件23℃及び相対湿度40~50%下に状態調整した後で、レジスト層をウエーハ密着露光装置中で高解像力の試験区域を有する市販のクロムマスク下に200WのHg高圧灯を用いて露光した。

現像は、完全脱塩水95.45%中に溶解した	
メタ珪酸ナトリウム・9H <sub>2</sub> O	2.67%
リン酸三ナトリウム・12H <sub>2</sub> O	1.71%
リン酸一ナトリウム	0.17%

た厚さ  $25 \mu m$  のポリエステルフィルムに施し、ポリエチレン被覆フィルムを貼合せた。この乾式レジスト層は次の溶液を塗布することにより生成した：

エチレングリコールモノメチルエーテル	34.5重量部
メチルエチルケトン	21.0重量部
例1と同じノラツク	27.5重量部
ポリグリコール2000	5.4重量部
2-エチル-ブチルアルデヒドとトリエチレングリコールから得られたポリアセ	
タール	9.7重量部
2-[4-(2-エトキシ-エトキシ)ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリ	
クロルメチル-s-トリアジン	0.3重量部
シリコンをベースとする市販の被覆助剤	1.9重量部
クリスタルバイオレット塩基	0.02重量部

銅を貼合せた絶縁材板に、保護膜の剝離後、この乾式レジスト層をプリント配線板を作製するために市販されている貼合せ機中で熱圧の作用下に積層することにより被覆した。しばらく



冷却させたこの被覆プリント配線板材料から支持フィルムを剝離した後で、その板材を相応する原稿下に距離140cmで5kwのハロゲン化金属灯を用いて50秒間露光した。支持フィルムを通して露光することもできる。しかし乾式レジスト層を原稿と密着させ、例えば80℃で10分間後乾燥させた後で露光すると有利である。引続いて、層を噴霧装置中で次の現像液で現像した：

NaOH	0.6%
メタ珪酸ナトリウム・5H <sub>2</sub> O	0.5%
m-ブタノール	1.0%
完全脱塩水	97.9%

ポリグリコールをポリエチルアクリレートに徐々に代えることにより層の軟度を任意に低下調整することができかつ耐現像液性及び電気メッキレジストとしての品質を改良することができる。被覆工程の際に強く乾燥されない場合、前記の前処理なしにポリエステルを支持フィルムとして使用することができる。

ておりかつ回路に応じて直径2mmまでの孔を有している市販のベース材料上に貼合せた。次いで支持フィルムを剝離し、更に層を短時間乾燥させかつ例1と同様に露光しかつ現像した。この場合、両面が被覆されている板材を両面で露光しかつ好適な噴霧現像機中で両側から同時に噴霧することにより現像した。

共重合体及び可塑剤を添加しないとレジストのフィルム特性は非常に弱かつた。噴霧現像する際に穿孔全体にわたるレジストスキンの安定性はこれらの添加物により直径0.5mmの孔の場合でも良好であつた。この樹脂及び可塑剤を徐々に又は完全に可塑化樹脂ポリビニルメチルエーテル(Lutonal M40)に代えた場合、直径2mmまでの穿孔を被覆するのに著しく好適である乾式ポジレジストが得られた。

ポリビニルメチルエーテルの割合を20%に高め、同時に層のノボラック含量を60%に低下した場合、厚さ15μmの乾式ポジレジストの噴霧現像が直径1mmの穿孔にわたって可能で

### 例 3

溶剤としてエチレングリコールモノメチルエーテルを使用して、

例1と同じノボラック	65.0%
トリメチルオルトホルメートと	
2-エチル-2-ヒドロキシメ	
チル-4-オキサ-オクタン-	
1,8-ジオールとの縮重合反	
応により生成した主要分子量1	
470のポリオルトエステル	19.5%
例1に記載のトリアジン誘導体	0.7%
クリスタルヴァイオレット塩基	0.06%
酢酸ビニル/クロトン酸-共重合体	5.9%
(95:5)	

アジピン酸とプロパン-1,2-

ジオールから得られたポリエステル 5.9%

から成る厚さ25μmの乾式ポジレジスト層を例2に記載の支持フィルムに施した。スルーホールメッキしたプリント配線板を作製する際にこの乾式レジストを、両面に銅が貼合せられ

あり、その際にレジスト膜は裂けなかつた。

トリメチルオルトホルメートと2-エチル-2-ヒドロキシメチル-5-メチル-4-オキサ-ヘプタン-1,7-ジオールから得られた重合体オルトエステルを使用する場合に同じ結果が得られた。

### 例 4

例1と同じ溶剤混合物	76重量部
1,3-ビス-[2-(5-エチル	
-5-ブチル-1,3-ジオキサシ	
クロヘキソキシ)]-2-エチル-	
2-ブチル-プロパン	6.6重量部
例2に挙げたトリアジン	1.1重量部
ポリビニルエチルエーテル(Lutonal	
A25)	2.7重量部

より成るポジのホトレジスト組成物を例1と同様に精密な回路パターンをシリコンウェーハに作製するために使用した。

この溶液を6000 r.p.m.で回転塗布しかつ空気循環炉中で乾燥させた後でポジのPSウ

エーハが得られ、これは貯蔵の際に安定でありかつその感光性は市販されている。オナフトキノンジアジドをベースとする同じ厚さのポジのホトレジスト組成物層よりも数倍であつた。広くマイクロ電子工学で使用されかつ。オキノンジアジドをベースとするA Z 1350 J ホトレジストと比較して、例1と同様に、但し露光時間を長くするフィルターを間挿して複写を実施する場合非ジアゾ層では3秒間必要でありかつジアゾ層では20秒間が必要であつた。これら両方の露光時間は、例1に記載の現像溶液中で1分間現像する場合にITEK試験原稿のフィールド約  $3/2$  までの良好な解像のために最適化されている。

また、両方の層のプラズマエッチング挙動を複写したウエーハをベーキングせずに又はベーキングしてそれぞれ120℃で30分間調べた。プラズマエッチングを最高温度230℃までで、SiO<sub>2</sub> 80nmが10分間でエッチングされるように実施した場合にベーキングした試験パ

3:2)中に攪拌しながら溶解してその都度全量100重量部の溶液を形成した:

例1と同じノボラック	10重量部
1,8-ビス-(3,4-ジヒドロナフト-2-イルオキシ)-3,6-ジオキサ-オクタン	3重量部
2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	0.25重量部
クリスタルバイオレット塩基	0.1重量部

及び次のいずれか1種:

- 1) ペンタエリスリトールでエステル化されたロジン樹脂(Resin B-106) 2重量部
  - 2) 部分水素化されたルーツロジンのグリセロールエステル(Staybelite Ester 5) 5重量部
  - 3) 部分水素化されたロジンのグリセロールエステル(Staybelite Ester 610) 4重量部
- (これらすべての生成物はHercules Inc.社の製品)

ターンは殆んど同じであつた。ベーキングしなかつたパターンはこれらの条件下で被膜に対する著しい作用及びエッチングされた線の相応する拡大を呈した。

前記の被覆溶液からポリビニルエチルエーテルを除去しかつ同じ厚さの層を低い回転速度でウエーハ上に生成した場合に、得られた複写特性は不良であつた。それというのも層は不均一でありかつ縁が部分的に亀裂を呈していたからである。ベーキングの際に、この比較層の断面は変形により不良になり、プラズマエッチングの際に最悪の結果が得られた。総体的に、本例に記載した層はプラズマエッチング、解像性及び感光性に関して最高に好適であつた。

#### 例 5

オートタイプの銅製グラビア印刷胴を作製するためのポジのホトレジスト組成物を製造するために、次の成分を1, 1, 1-トリクロルエタン、酢酸n-ブチル及びエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの混合物(5:

新しく銅メッキした銅回転胴のそれぞれ  $1/4$  を添加樹脂1, 2又は3を含有するホトレジスト組成物3種及び添加樹脂を含有しない比較溶液で厚さ3μmにスプレーガンを使つて被覆しかつ層を熱風又は赤外線乾燥させた。次に該層を印刷すべき画像の網目ネガ下で露光しかつ銅表面を画像に応じて緩慢に回転する胴上に0.8%-水酸化ナトリウム溶液を注ぐことにより除去し、これらの層ではこの工程は2~4分間で完結した。次に、胴を水ですすぎかつ熱風中で回転させて乾燥した。

塩化第二鉄溶液による常法の凹版エッチングの前に、比較する4つの層部分上に修整刀を用いて機械的にマーキング及び付加的な線を入れることにより修整を行なつた。これは第3層において最も簡単にかつきれいに行なわれた。換言すると第3層においてレジストの微細な破砕のない最も滑らかなエッジを有しており、層1及び2がそれに続いた比較層は最も脆性でありかつエッチング後にランドの広範なアンダーカ

ットが認められた。

#### 例 6

この例では親油性及びオフセット印刷版の現像液に対する抵抗における改良を明らかにする。

テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル及び酢酸ブチル 5 : 4 : 1 の溶剤混合物 90.8 重量部中の

変性フェノール／ホルムアルデヒド－ ノボラック（ノボラック 140 重量部 と、トリレンジイソシアネート 3 モル 及びトリメチロールプロパン 1 モルか ら得られた付加生成物 6.5 重量部から 生成）	7 重量部
2-（ナフト-2-イルオキシ）-5 ，5-ジメチル-1，3-オキサゾリ ン-4-オン	2 重量部
2-（4-メトキシ-アントラク-1 -イル）-4，6-ビス-トリクロル メチル-8-トリアジン	0.4 重量部

6 重量部を使用した場合にも同じ結果が得られた。

#### 例 7

本例では繊維印刷及び壁紙印刷用のニッケル回転ステンシルを電鍍法により製作することについて記載する。

次の組成：

ノボラック	35%
フェノール／ホルムアルデヒド－ノボ ラック 187 重量部と例 6 に挙げたイ ソシアネート付加生成物 6.5 重量部と から得られた縮合生成物	25%
ポリビニルメチルエーテル （Lutonal M40）	15%
N-ジフェノキシメチル-8-アミノ カプロラクタム	24%
例 5 に挙げたトリアジン	1%
クリスタルバイオレット塩基	0.1%

の厚さ約 25  $\mu$ m の層を導電性分離層を施した  
多少収縮性の光輝ニッケル円胴に中間乾燥しな

4-ジエチルアミノ-アゾベンゼン 0.1 重量部

から成る被覆溶液を片面でワイヤブラシ仕上げ  
をしたアルミニウムに施した。

得られた層厚は層重量 2 g/m<sup>2</sup> に相当した。

乾燥後、被覆したアルミニウムをポジ原稿下  
で露光し、pH を水酸化ナトリウムの添加によ  
り 12.6 に調節したリン酸三ナトリウムの 3.5  
% 水溶液で現像し、水で洗浄しかつ最後に 1  
% - リン酸でワイピングすることにより印刷準  
備を行なつた。版を現像に十分である時間より  
12 倍長い間現像液中に放置した場合でも画像  
区域を実質的損わなかつた。次にそのような版  
を印刷に使用した。これは印刷インキを非常に  
迅速に、実際に未変性のフェノール／ホルムア  
ルデヒド－ノボラックで生成した相応する印刷  
版よりも迅速に吸収した。印刷版を 230℃ で  
ベーキングした後その印刷版の表面の品質は同  
様に良好であつた。記載の変性樹脂の代りに、  
オクタデシルイソシアネート 5 重量部と同じノ  
ボラック 100 重量部から得られた縮合生成物

が吹付塗 3 回することによりもたらした。

階調を常法でスクリーン線数 32 / cm により種  
々の網点面積率を有する画像部に換えたかつ印  
刷すべきポジチフの下で前記の被覆円胴を十分  
に露光した。ナフトキノン-ジアジドをベース  
とする厚さ 1/2 のポジ層には前記の露光時間の 5  
倍が必要であつた。

完全脱塩水 97.7% 中のカセイソーダ 0.5%

メタ珪酸ナトリウム・9H<sub>2</sub>O 0.8%

エチレングリコールモノ-n-ブチル

エーテル 1.0%

から成る溶液を用いて現像を実施した。

これは、露光した回転円胴を現像液が半分ま  
で装入されている適当な寸法のトラフ中に浸漬  
することにより行なつた。現像液に対する層の  
抵抗性は非常に良好であり、レジストエッジの  
ほぼ垂直の側部が得られた。現像液中で円胴を  
約 6 分間回転させた後で現像液トラフを取り去  
り、円胴を水洗浄しかつ空中乾燥させた。

ジアゾ層と比較して使用したレジストは比較

的厚いばかりでなく、良好な接着性をも有し、弾性でありかつ脆性ではないので、円筒の露光の際にフィルムの接合又は重ね合せにより形成される位置合せ継目を機械的に刀又は精密ドリルにより修整することは比較的簡単で安全であり、それ故実際に迅速に行なうことができた。

弾性回転印刷版が、ニッケルを厚さ約0.1mmまで電着させ、胴コアが収縮し、レジストをアセトン又は5～10%-水酸化ナトリウム溶液によりストリッピングしかつそれをコアから剝離することにより得られた。僅かに円錐形のテーパーを有する孔を通して印刷されるべき材料に対して画像に応じてインキを転写させることができた。このようにして比較的厚い層が可能であるので、相対的に小さな孔、つまり明るい像網点は良好に目づまりから保護され、それ故階調範囲は広がった。

ポリビニルメチルエーテルの代りにロジンの水素化メチルエステルを約同じパーセントで使用する場合に厚層の接着性及び機械的特性につ

いて同じ結果が得られた。現像には約1/2長くかつたが、これは多少高い濃度の現像液を使用することにより調整することができた。酸により開裂され得るアミドアセタールの代りに1, 2, 6-トリス-(3, 4-ジヒドロ-ナフト-1-イルオキシ)ヘキサンを使用することもできる。

#### 例 8

電気的に粗面化し、陽極酸化しかつポリビニルホスホン酸で前処理したアルミニウムから成るアルミニウム版に、

例1と同じノボラック

2重量部

オルト蟻酸トリメチルエステルと

2-メチル-2-ヒドロキシメチ

ル-4-オキサ-オクタンジオー

ルとから得られた分子量2580

の重合体オルトエステル

0.4重量部

2-[4-(2-エトキシ-エトキシ)-ナフト-1-イル]-4

, 6-ビス-トリクロルメチル-

8-トリアジン 0.13重量部

クリスタルバイオレット塩基 0.007重量部

ポリブチルアクリレート

(Plexisol D 592)

0.2重量部

から成る厚さ2.2μmの層を施した。

この層に、レーザー照射機(Eocom Corp. 社製 Laserite® 150R)中でアルゴンイオンレーザー10mJ/cm<sup>2</sup>で画像に応じて照射した。層の露光部分を

メタ珪酸ナトリウム・9H<sub>2</sub>O 5.5重量部

リン酸三ナトリウム・12H<sub>2</sub>O 3.4重量部

リン酸ナトリウム(無水) 0.4重量部

完全脱塩 90.7重量部

から成る現像液を用いて2分間で除去した。

未照射区域を脂質インキでインキ着けすることにより非常に極だつた画像を作製することができた。

この印刷版をポリブチルアクリレートを含むしていないが他は同一である印刷版と比較する場合に次の相違が明らかになった。添加樹脂に

より現像速度は遅くなるが、被覆の品質及びインキの受容性は改良された。主要な利点は、達成可能な印刷数が50%以上増加することであり、これによりレーザーで画像を作製することができる高感度の印刷版が100000を上回る範囲の印刷数で得られる。酸により開裂され得る化合物としてオルト蟻酸トリメチルエステル及び1, 2, 6-ヘキサントリオールからの縮重合生成物を使用した場合にも同じ結果が得られた。添加樹脂をその量の半分までをブチルメタクリレート及びメチルメタクリレートをベースとする共重合体(Plexisol PM709)又は低粘性ポリイソブチルビニルエーテル(Lutonal I 60)に代えても達成される利点に著しい変化はなかつた。

#### 例 9

エッチレジスト及びガルバノレジスト用の乾式ポジレジストを製造するために、

メチルエチルケトン

57重量部

例1に挙げたノボラック

20重量部

例7に挙げた変性ノボラック	1.0重量部
2-エチル-2-メトキシメチル-	
1,3-プロパンジオールのビス-	
(5-エチル-5-メトキシメチル-	
-1,3-ジオキサン-2-イル)	
エーテル	4.5重量部
1,3-プロパンジオールビス-(	
3,4-ジヒドロ-ナフト-2-イ	
ル)エーテル	4.0重量部
例2に記載したトリアジン	0.2重量部
クリスタルバイオレット塩基	0.05重量部
ジソシアネートと芳香族ポリエス	
テルから得られたポリウレタン	
(Goodrich Co.社製のEstane	
5715)	4.2重量部

から溶液を生成した。

二軸延伸しかつ熱固定した厚さ25 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムをこの溶液で被覆し、乾燥させかつ厚さ12 $\mu$ mのポリプロピレン被覆フィルムと貼合せて、2つのワイ

加した2種、迅速に相容性のポリウレタン樹脂によるこの層の良好な接着性及び可撓性故にこのレジストは熱作用後でもかつ場合により熱作用の際に接触ばね上の絶縁層及び保護層として残留し得た。これらの添加物を含まない場合には、レジストはしばらく弾性負荷を与えた後で小片に破砕した。更に、貼合せ後のポリエステル支持フィルムの分離可能性は、ポリエステルフィルムの親水性前処理を必要としない程に改良された。

#### 例 10

酸化したシリコンウエーハ上に次の組成：

例1と同じノボラック	5.2重量部
フェノール/ホルムアルデヒド-ノボ	
ラック14.4重量部とチオノリン酸の	
トリス-(4-イソシアネート-フェ	
ニル)エステル4.6重量部とから得ら	
れた縮合生成物	2.1重量部
オルト蟻酸トリメチルエステルと2-	
クロルメチル-2-ヒドロキシメチル	

ルムの間で均一な厚さのレジスト層を形成した。

開閉器の接触ばねを製造するに当り、光輝性黄銅板の両面を市販の貼合機中圧力及び熱の作用下に被覆フィルムを剝離した前記のレジストで被覆した。冷却し、支持フィルムを剝離しかつ乾燥箱中で短時間乾燥させ(80℃)た後で、被覆すべき工材の両面をパウチの形の相等しい一対の原稿により十分に露光した。噴霧現像を両面で例2に挙げた現像液により実施し、かつアルカリ性現像液の残りを洗浄除去した後で湿式板の両面を市販の塩化第二鉄溶液で平滑なフランクが得られるように十分にエッチングした。

このように一群で生成した化学的にミリングした素子を個別化する前に、接触端部を露出させかつ金メッキするために相応する原稿下で露光し、現像しかつ最後に露出区域において薄く金電気メッキした。続いてこれらのスイッチ素子を正しい形状に折曲げかつ据付けた。殊に添

#### -4-オキサ-1,8-オクタンジ

オールとからの重合体オルトエステル 2.7重量部

の厚さ0.7 $\mu$ mの層を回転塗布した。酸により開裂され得るポリオルトエステル自体がクロルメチル基中に脱離し得る塩素を含有しているの、開始剤を添加する必要もなく像形成を電子ビームにより行なうことができた。この樹脂組合せは同時に高い解像性と熱安定性(形状安定性)とを生ぜしめる。

像形成はエネルギー約 $3 \times 10^{-2}$  J/cm<sup>2</sup>で電子11 KeVで照射することにより行なつた。

例1による現像液を用いて60秒間現像した後で層の照射部分を除去することができた。この層ではプラズマエッチングでも弗化水素酸によるエッチングでも、変性ノボラックを含有しないがノボラック7.3部を含有する相応するレジストよりも側面の作用が低かつた。高温プラズマエッチングするために両方の層を同時に120℃で30分間ベーキングすると、その際に前記の高解像性の電子ビームレジストのフラン

クは著しく平滑になった。

少なくとも0.5 J/cm<sup>2</sup>のエネルギーで照射する場合、有機レジスト材料は全く分解されかつ架橋した。未照射部分を溶剤により又は原稿なしに露光しかつ例1の現像液で現像することにより除去するとネガ像が得られた。

#### 例 11

例えば多色オフセット印刷におけるモニターシュをチェックするための高感光性ポジの色校正フィルムを製造した。複写層は次の組成を有していた：

例1と同じノボラック	47重量部
アルキド樹脂型のロジン誘導体 (Hercules Inc. 社製 Neolyn 20)	38重量部
2,2-ビス-(4-ジフェノキシ フェニル)-プロパン	13重量部
2,5-ジエトキシ-4-(p-トリル チオ)-ベンゼンジアゾニウム塩ヘキサ フルオルホスフェート	0.5重量部
ザポンエヒトラウ (Zaponechtblau)	

ノボラック (例1のノボラックと溶融  
範囲110~120℃のフェノール/  
ホルムアルデヒド-ノボラックとの1

:1-混合物)	61重量部
例8と同じポリブチルアクリレート	10重量部
ジイソシアネートと芳香族ポリエステ ルとからのポリウレタン (Goodrich 社の Estane 5702)	6重量部
ベンズアルデヒドと1,5-ペンタン ジオールとからのポリアセタール	22.7重量部
2-(5-メチル-6-メトキシ-ナ フト-2-イル)-4,6-ビス-ト リクロルメチル-s-トリアジン	0.3重量部
クリスタルバイオレット塩基	0.05重量部

このレジストを使つて銅張り絶縁材料からの  
プリント回路板材料を常法で貼合せ機中で被覆  
しかつ相応する原稿下で複写した。厚さ12 μm  
であり、複写に約130秒及び例2の現像液に  
よる噴霧現像1.5分間を必要とした市販の乾式  
ジアゾポジレジストに比べて、この厚さ70 μm

HPL (C.I. 2880)	1.5重量部又は
ザポンエヒトラート (Zaponechtrot)	
BB (C.I. 2864)	1.2重量部又は
フェットゲルプ (Fettgelb) 50 (C.I. 補遺572)	2.0重量部。

層厚1~3 μm及び染料量は、赤色-青色-  
及び黄色校正フィルムが同じ感光性を有するよ  
うに相互に適合させ、即ち露光時間及び水性ア  
ルカリ性現像液による現像時間の両方が同一で  
ある場合に、同時に複写されるハーフトーン試  
験楔で同じ長さの楔階段を与える。これらのカ  
ラーフィルムは変性テルペン樹脂を添加しなか  
った比較として製造した色校正フィルムよりも  
明らかに耐引掻性及び接着テープ安定性である  
。

#### 例 12

次の組成を有する厚さ70 μmの乾式ポジレ  
ジスト層を厚さ25 μmのポリエステルフィル  
ム上に施しかつポリエチレン被覆フィルムを貼  
合せた：

のレジストは現像時間約3分間で露光時間僅か  
約60秒であつた。Cu表面、積層条件、乾燥  
、露光及び露光後5~10分間の現像を最適に  
相互に適合させる場合に優れているエツジ鮮鋭  
度及び-形状の深さ70 μmのレリーフが得ら  
れ、その際に約70 μmまでの間隔の線が良好  
に再現される。通常の電気メッキ工程後にこの  
レジストをロウ接マスクとして使用した。その  
際にレジストは添加樹脂により一層熱安定性で  
接着強固になった。

#### 例 13

凸版印刷版を製造するための亜鉛板の被覆に  
際し、

例1と同じノボラック	28.5重量部
ステイベライトエステル5 (Stay- belite Ester 5, 例5参照)	10重量部
低粘度ポリエチルアクリレート	7.5重量部
2-フェノキシ-1,3-プロパン ジオールのビス-(5-フェノキシ -1,3-ジオキサン-2-イル)	

エーテル 10.5重量部  
 例8に挙げたトリアジン 2.2重量部  
 ザボンエヒトバイオレット(Zaponecht-violet) BE (C.I. 12196) 0.3重量部  
 をエチレングリコールモノエチルエーテル41重量部中に溶解した。

コータギャップを通して連続的にポンプ循環させることによりこの塗布溶液の液体カーテンを形成し、0.5% - 硝酸を用いて表面的に洗って化学的に粗面化した脱脂亜鉛板をこのコータギャップを押し通して塗布した。コータカーテン及び板搬送速度を調節することにより重量2.9g/m<sup>2</sup>に調節した層の乾燥後に、得られた高感光性のポジのプレセンスタイム亜鉛エッチング版を写真製版で常用の方法でスクリーン線数44/cmのオートタイプのポジ原稿下に露光し、かつ現像した。その際に、皿、トレー又は連続装置中で露光層を膨潤させ、次いで機械的に、最も簡単にはタンポンでぬぐい落した。

露光した層部分を現像により除去した後で紫

例1と同じノボラック 54重量部  
 例11と同じ変性テルペン樹脂 21重量部  
 ポリビニルエチルエーテル 8.5重量部  
 トリメチルオルトホルメートと、2-エチル-5-メチル-2-ヒドロキシメチル-4-オキサ-1,7-ヘプタンジオール及び2-エチル-2-ヒドロキシメチル-4-オキサ-1,7-オクタンジオールの混合物とから生成した重合体オルトエステル 8重量部  
 ジエチレングリコールジビニルエーテルとシクロヘキサン-1,4-ジオールとから得られたポリアセタール 8重量部  
 例12に挙げたトリアジン 0.45重量部  
 クリスタルバイオレット塩基 0.05重量部  
 の厚さ18μmのポジの乾式レジスト層を厚さ2.5μmのポリエステルフィルム上に施しかつポリオレフィンフィルムを貼合せた。これを貼合せによりセラミック又はガラス基材を被覆するのに使用した。それらはマイクロ波回路、ハイブ

青色のレジスト画像が金属白色亜鉛上に存在し、これをパウダレスエッチ機中でフランク保護剤の添加下に硝酸でエッチングすることにより処理して凸版を形成した。スクリーンに相応する最も有利なエッチ深さは約5分後に達成された。特に多色エッチの場合に階調修整のために更に腐食することができる。この版は直接多くの画像の印刷にかつ紙型の作製に好適である。レジスト層はなお感光性であるので、既にエッチングを行なつたが例えばネガ活字を挿入するために再度複写しかつエッチングすることができる。更に、1.75mmより低い厚さの場合には亜鉛エッチ版を円形に折曲げることができる。これは高い印刷強度を得るために層の場合により100~200℃で5~10分間ベーキングする場合にも可能である。添加した樹脂及びその混合物によりそれはこれらの条件下で高い接着性、可撓性及び耐エッチング性を示す。

例 14

次の組成：

リッド素子又はディスプレイに殆んどの場合す法10cm×10cmで使われかつ次の種類のものではあつた：薄く金属で被覆された酸化アルミニウム ( $Al_2O_3/Al$ ,  $Al_2O_3/Ti$ ,  $Al_2O_3/Ti/Ni/Au$ ), ガラス/Cr, ガラス/Ni, ガラス/Sn-In-酸化物, ガラス/Sn-In-酸化物/Cu。

これらのすべての支持体上でこの層組合せ物は基材の予熱なしに貼合せの際に良好な接着性を有しかつ鮮明なエッジの複写を生ぜしめかつ種々のエッチング法及び電気メッキ法に対して抵抗性を示した。塩化鉄(Ⅲ)及び塩化銅(Ⅱ)エッチング溶液を用いる銅のコピー及びエッチングを数回繰返すことができる。この層は60℃で強塩酸で行なう導電性の透明なSn-In-酸化物層のエッチングに対しても抵抗性を示し、その後驚異的に第2複写が可能である。

復代理人 弁理士 矢野 敏 雄

第1頁の続き

⑫発 明 者 ハルトムート・シュテツパン  
ドイツ連邦共和国ヴースバー  
デン・パノラマシュトラッセ17



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**